

14/12 -

PRV

PATENT- OCH REGISTRERINGSVERKET
Patentavdelningen

SE00/01152

Intyg
Certificate

REC'D 15 AUG 2000

WIPO PCT

Härmed intygas att bifogade kopior överensstämmer med de handlingar som ursprungligen ingivits till Patent- och registreringsverket i nedannämnda ansökan.

This is to certify that the annexed is a true copy of the documents as originally filed with the Patent- and Registration Office in connection with the following patent application.

(71) Sökande *Provtagaren AB, Lund SE*
Applicant (s)

4

(21) Patentansökningsnummer *9902089-3*
Patent application number

(86) Ingivningsdatum *1999-06-03*
Date of filing

Stockholm, 2000-07-28

För Patent- och registreringsverket
For the Patent- and Registration Office

A. Södervall
Anita Södervall

Avgift
Fee



AWAPATENT

GUNNAR SKARPING och MARIANNE DALENE

Kontor/Handläggare
Malmö/Dan Henriksson/SV/BN
Ink. t. Patent- och reg.verket

Ansökningsnr

Referens
SE-2990846

1999-06-03

1

Huvudfaxen Kassan

PROVTAGNINGSANORDNING

UPPFINNINGENS OMRÅDE

Föreliggande uppfinning hänför sig till en anordning och ett förfarande för provtagning för analys av isocyanater, aminoisocyanater, aminer, isotiocyanater och karboxylsyror som förekommer i både gas- och partikelfas i ett luftflöde.

TEKNISK BAKGRUND

Polyuretan(PUR)-produkter är allmänt förekommande
10 inom industrin, framförallt vid tillverkning och hante-
ring av polyuretanskum, -elaster, -lim och -lacker. Poly-
uretan framställs genom reaktion mellan ett difunktio-
nellt isocyanat och en polyfunktionell alkohol. Poly-
uretanets tillfredsställande tekniska egenskaper har med-
15 fört att användningen och användningsområdena ökat kraf-
tigt under det senaste decenniet. I samband med termisk
nedbrytning av polyuretaner kan emellertid isocyanater,
aminoisocyanater och aminer bildas, och extremt höga hal-
ter kan återfinnas i luft, t ex vid svetsning i bilplåt.
20 I samband med t ex termisk bearbetning av billack har
utöver de kända typerna av isocyanat även nya typer av
alifatiska isocyanater påvisats. Huvuddelen av de bildade
isocyanaterna har visat sig representeras av s k lågmole-
kylära isocyanater. Särskilt höga halter av isocyanater
25 kan förekomma under korta perioder (exponeringstoppar),
såsom är fallet vid t ex svetsning. Av alla hälsovådliga
ämnen på gränsvärdeslistan har isocyanater det lägst
tillåtna halterna. Exponering för denna nya typ av iso-
cyanater har tidigare inte varit känd. Isocyanater i både
30 gas- och partikelfas har påvisats i samband med svets-
ning, slipning och kapning av lackerad bilplåt, och höga
halter av respirabla partiklar innehållande isocyanater
har påvisats. I termiska nedbrytningsprodukter av lache-

1999-06-03

Huvudfaxen Kassan

2

rad bilplåt har man bl a påvisat metylisocyanat (MEC), etylisocyanat (EIC), propylisocyanat (PIC), fenylisocyanat (PhI), 1,6-hexametylendiisocyanat (HDI), isoformodiisocyanat (IPDI), 2,4- och 2,6-toluendiisocyanat (TDI) 5 och 4,4-metylendifenyldiisocyanat (MDI).

Vid termisk nedbrytning av fenol/formaldehyd/urea- (FFU)-plast bildas isocyanatsyra och metylisocyanat. FFU-plast används bl a i träläm och som bindemedel i mineralull (och bakelit), vilket är vanligt förekommande som isolering till ugnar inom industrin och i hushåll. Nya användningsområden inom vilka exponering för isocyanater påvisats är vid lönning och bearbetning av kretskort inom elektronikindustrin, vid svetsning, slipning och skärning av lackerad plåt inom bilindustrin och vid svetsning av lackerade kopparrör. Isocyanaterna har varierande giftighet för organismen beroende på deras kemiska och fysikaliska form. På grund av detta är de hygieniska gränsvärdena extremt låga i alla länder. För den utsatte personen varierar exponeringshalterna av isocyanater kraftigt vid olika arbetsmoment under en arbetsdag och vid haverier. Ett särskilt problem är termiska nedbrytningsprodukter från PUR, då nya och helt okända isocyanater bildas, vilkas giftighet ännu inte analyserats på ett tillfredsställande sätt. Vidare har de alltmer förfinade mätmetoderna avslöjat exponering för isocyanater vid allt fler inom industrin förekommande arbetsmoment.

Sammanfattningsvis finns det ett flertal arbetsmoment inom en mångfald arbetsområden där personer dagligen 30 utsätts för eller riskerar att utsättas för exponering för isocyanater i varierande omfattning. Med tanke på isocyanaternas fruktade benägenhet att orsaka luftvägs-sjukdomar och att det bland polyuretanets termiska ned-35 brytningsprodukter även finns en del cancerframkallande ämnen, t ex 2,4-toluendiamin (TDA) och 4,4-metylendiamin (MDA) samt MOCA, är det av mycket stor betydelse att på ett tillförlitligt, känsligt och snabbt sätt mäta den

1999-06-03

Huvudfaxen Kassan

三

eventuella förekomsten av isocyanater, men även andra hälsovådliga nedbrytningsprodukter, i miljöer där risk anses föreligga.

På grund av isocyanaternas höga reaktivitet gentemot ämnen innehållande aktivt väte, är flertalet utnyttjade metoder för mätningar i luftflöden baserade på derivatisering i samband med provtagningen i syfte att skydda isocyanatgruppen och möjliggöra en selektiv isocyanat-bestämning. Ett flertal reagens och metoder har presenterats för bestämningen av isocyanater. Information rörande isocyanaternas reaktionshastighet är emellertid begränsad, och förluster på grund av närvaron av interfererande ämnen har redovisats för t ex 1-(2-metoxifenyl)piperazin(2M) och MAMA som derivatiseringsreagens för 2,4- och 2,6-TDI. En av föreliggande uppfinnare nyutvecklad metod har ett flertal fördelar i jämförelse med ovannämnda MAMA-metod. Denna nya metod, benämnd DBA-metoden på grund av utnyttjandet av di-n-butylamin som reagens, möjliggör analys av flera nya typer av isocyanater och har föreslagnits som en internationell ISO-referensmetod. DBA-metoden är baserad på uppsamling av isocyanater i s k impinger-flaskor innehållande DBA i toluen och med ett seriekopplat filter beläget efter impingerflaskan i flödesriktningen. Vid ett provtagningsförfarande sätts DBA-lösning och toluen till en impingerflaska. Därefter kalibreras provflödet. Ett luftflöde sugs genom ett i reagenslösningen nedsänkt rör, och isocyanater i luftflödet reagerar med DBA i lösningen. Ej reagerade gasformiga isocyanater som passerat lösningen sugs genom ett i anslutning till sugarordningen anordnat, reagensförsett filter. I detta filter binds sålunda isocyanater som ej reagerat med reagenslösningen in. Efter utförd provtagning överförs DBA-lösningen med inbundna isocyanater samt sätts filtret till ett och samma provrör för vidare transport till ett analyssteg. Impingerflaskor innehållande 10 ml 0,01 mol DBA i toluen har använts. Deuteriummärkta isocyanat-DBA-derivat sätts till proverna och används som

1999-06-03

Huvudfaxen Kossan

4

internstandarder. Karbamatestrar bildas genom att 2 ml 5 M NaOH, 10 μ l pyridin och 50 μ l etylklorofomat sätts till proverna. Den s k DBA-metoden har testats med avseende på isocyanater i samband med sprutlackering med 5 två typiska biuret- och isocyanuratadukter, HDI, IPD, polymer-MDI, TDI och termiska nedbrytningsprodukter från PVR-plast. Höga reaktionshastigheter för reaktionen mellan isocyanaterna och DBA har observerats, och metoden är 10 inte känslig med avseende på interfererande ämnen. På grund av att DBA är lätt att eliminera i samband med upparbetningen av provet, underlättas den efterföljande 15 kromatografiska bestämningen, varigenom användning av höga halter av reagenset möjliggörs. Inför den kromatografiska bestämningen separeras den organiska fasen och 20 indunstas till torrhet. Återstoden löses upp i 500 μ l acetonitril, varefter lösningen injiceras i ett väteske- 25 kromatografi(LC-masspektrometri(MC)system.

Andra använda metoder för isocyanatbestämning är behäftade med ett antal nackdelar. Bland annat kan t ex 30 inte isocyanater som förekommer i både gasfas och i partikelfas i luftflödet bindas till reagenset på ett tillfredsställande sätt. Isocyanater som befinner sig på och/eller inuti partiklar, t ex damm, blir ej fullt tillgängliga vid analysen, utan kommer att polymeriseras 35 till en typ av plastklump. Vidare är reagensets reaktion med isocyanater långsam och påverkas negativt av interferenser från andra närvarande ämnen. Dessutom är den minimala provtagningsvolymen ca 0,5 l luft, och det med hjälp av en batteridriven luftpump erhållna luftflödet uppgår vanligtvis till ca 1 l/min. Vidare kräver konventionella provtagningsanordningar manuell tillsättning av lösningsmedel och reagens samt manuell isärtagning för överföring av reagensvätska och filter med bundna isocyanater till det slutliga analysprovörret. En annan 35 nackdel är att en dylik provtagningsanordning kan manipuleras för avsiktligt åstadkommande av falska resultat.

1999-06-03

Huvudfoxen Kassan

5

Sålunda föreligger det ett starkt behov av en förbättrad anordning och ett förbättrat förfarande för provtagning med avseende på isocyanater, men även andra hälsovådliga produkter, såsom aminoisocyanater, aminer, 5 isotiocyanater och karboxylsyror, på ett snabbt, tillförlitligt, exakt och manipuleringssäkert sätt.

SAMMANFATTNING AV UPPFINNINGEN

Ändamålet med föreliggande uppfinning är att eliminera ovannämnda problem och åstadkomma en anordning och 10 ett förfarande för förbättrad provtagning i ett luftflöde för analys av isocyanater, aminoisocyanater, aminer, isotiocyanater och karboxylsyror som förekommer i både gas- och partikelfas.

Detta ändamål uppnås enligt uppfinningen med hjälp 15 av en anordning respektive ett förfarande av inledningsvis nämnt slag, vilka har de i de efterföljande patentkraven 1 respektive 20 angivna särdrag. Föredragna utföringsformer av provtagningsanordningen respektive förfarandet framgår av de underordnade patentkraven.

I en aspekt hänför sig föreliggande uppfinning till 20 en provtagningsanordning för analys av ämnen förekommande i både gas- och partikelfas i ett luftflöde.

I en annan aspekt hänför sig uppfinningen till ett förfarande för provtagning i ett luftflöde med hjälp av 25 provtagningsanordningen enligt föreliggande uppfinning.

I en ytterligare aspekt hänför sig föreliggande uppfinning till en kit innehållande en uppsättning av flera provtagningsanordningar innehållande olika reagens för provtagning av olika ämnen i ett luftflöde, vilket 30 preciseras i kravet 17.

I ännu en aspekt hänför sig föreliggande uppfinning till ett förfarande för bindning av ett reagens till en yta, företrädesvis till en yta i en adsorptionsanordning 1 och en filteranordning 2 i provtagningsanordningen 35 enligt föreliggande uppfinning, vilket preciseras i kravet 18.

1999-06-03

Huvudfaxen Kassan

KORT BESKRIVNING AV RITNINGARNA

I fig 1 visas schematiskt en föredragen provtagningsanordning enligt föreliggande uppfinning.

I fig 2 visas schematiskt en alternativ utföringsform av provtagningsanordningen enligt föreliggande uppfinning.

I fig 3 visas schematiskt en ytterligare alternativ utföringsform av provtagningsanordningen enligt föregående uppfinning.

10 BESKRIVNING AV FÖREDRAGNA UTFÖRINGSFORMER

Föreliggande uppfinning är bland annat baserad på ett nytt förfarande för immobilisering av reagens i form av flyktiga primära och sekundära aminer på en yta.

Eftersom ett flertal sådana användbara reagens är flyktiga, är behovet stort av att kunna immobilisera eller stabilisera reagens på ytor, t ex i adsorptionsanordningar av olika slag, på ett sådant sätt att reagensets flyktighet reduceras medan dess reaktivitet bibehålls. Detta problem har av föreliggande uppfinnare lösts genom att först blanda reagenset ifråga med en karboxylsyra. Karboxylfunktionen i blandningen åstadkommer då stabilitet för reagenset. Den primära eller sekundära aminen föreligger i överskott i förhållande till karboxylsyran. Därefter bringas denna blandning i kontakt med den yta på vilken reagenset är avsett att vara immobiliseras eller belagts, t ex på insidan av rör eller på partiklar eller kulor av olika slag. Blandningen adsorberas delvis på grund av ytspänningen fysikaliskt på ytan såsom en beläggning, och det annars flyktiga reagenset hålls på plats och kan utöva sin aktivitet. Vilka karboxylsyror som helst kan användas för att bidra med karboxylsyrafunktionen, t ex både envärda och flervärda, mättade och omättade, men vid en föredragen utföringsform används myrsyra (HCOOH), åttiksyra (CH_3COOH) eller propionsyra ($\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$). Kombinationer av en eller flera olika karboxylsyror är också användbara.

1999-06-03

Huvudfaxen Kasson

7

Den primära eller sekundära aminen som utgör reagens kan vara vilken som helst som i fri form är flyktig och som har en molekylvikt understigande 300. Di-n-butylamin(DBA) är särskilt föredragen vid analys av isocyanater och aminoisocyanater. Andra exempel på användbara aminer är andra dialkylaminer som uppfyller ovannämnda krav på molekylvikt.

Det här angivna uttrycket "primär eller sekundär amin" omfattar även en amin som utöver amingruppen kan 10 innehålla en eller flera andra funktionella grupper som kan underlätta immobiliseringen och/eller adsorptionen av och reaktionen med provämnet. Exempel på sådana aminer är alkanolaminer, t ex etanolamin.

De ämnen för vilka provtagning skall äga rum med 15 hjälp av förfarandet och provtagningsanordningen enligt föreliggande uppfinning är först och främst isocyanater, aminoisocyanater och aminer, men även isotiocyanater och karboxylsyror kan komma ifråga. Såsom angetts ovan förekommer ofta dessa ämnen i både gas- och partikelfas, 20 vilket tidigare har försvarat genomförandet av en tillförlitlig analys. Vidare är många av dessa föreningar flyktiga och så reaktiva att de inte kan underkastas provtagning utan att kemiskt förändras.

Provtagningsanordningen enligt föreliggande uppfinning inbegriper en adsorptionsanordning 1 som vid en föredragen utföringsform, såsom visas i Fig 1, är väsentligen långsträckt, helst rörformig eller ihåligt cylindrisk, med ett förhållande mellan längd och innerdiameter av mer än 5, företrädesvis ca 10. Ett sådant 25 adsorptionsrör, även benämnt "denuder", kan ha en längd av 1 cm till 1 m och en innerdiameter av 0,1 mm till 1 cm. Adsorptionsanordningen 1 kan vara tillverkad av plast eller något annat material med låg vikt. Vid den föredragna utföringsformen med en rörformig adsorptionsanordning 1 är reagenset belagt eller immobiliseringat på rörets innerväggar i blandning med karboxylsyra.

Ink. t. Patent- och reg.verket

1999-06-03

Huvudfaxes Kassan

8

Vid användning av provtagningsanordningen bringas provluft innehållande ämnet som skall analyseras att passera genom adsorptionsanordningen 1, varvid merparten av ämnet i gasfas först adsorberas på och därefter reagerar med det på rörväggarnas insidor immobiliseraade reagenset. Den andel av ämnet som är bundet på och eller i partiklar passerar dock genom adsorptionsanordningen 1 tillsammans med en liten mängd av ämnet i gasfas som inte adsorberats.

10 Vid en annan utföringsform kan adsorptionsanordningen 1 utgöras av en bädd eller skiva av packade partiklar, t ex av glas, kiseldioxid eller plast, till vilka reagenset immobiliseras såsom beskrivits ovan. Dimensionerna för denna bädd är inte kritisk, men den är 15 företrädesvis utformad som en platt cylinder.

Provtagningsanordningen enligt föreliggande uppfinning inbegriper även en filteranordning 2, som inte är kritisk vad beträffar dimensionerna, men som företrädesvis är utformad som en huvudsakligen platt cylinder med en innerdiameter som är större än eller lika med den för adsorptionsanordningen 1. Filteranordningen kan vara av vilken typ som helst som åstadkommer separation av partikelfas och gasfas i flödet, och utgörs t ex av ett glas- eller plastmaterial med en pordiameter av ca 0,1-20 μm , företrädesvis 0,3-0,5 μm , och helst ca 0,4 μm . Filteranordningen 2 är impregnerad med immobiliseraat reagens på samma sätt som adsorptionsanordningen 1. Ämnen som föreligger i fast fas, dvs på eller i partiklar, i det passerande luftflödet löses upp från partiklarna i filteranordningen 2 och reagerar där med immobiliseraat reagens. I fallet med DBA som reagens för reaktion med och inbindning av isocyanater, aminoisocyanater och aminer sker bindningsreaktionen omedelbart och påverkas inte av interfererande ämnen i provet.

35 Provtagningsanordningen enligt föreliggande uppfinning inbegriper även en pump- eller sugaranordning 3 som kan vara av vilken typ som helst som åstadkommer erfor-

1999-06-03

Huvudfaxen Kassan

9

derlig passage av luftflödet genom provtagningsanordningen, men är företrädesvis en sugarordning i form av ett vakuumrör eller en deplacementspump, såsom en slangpump, membranpump, sprutpump eller pump av kugghjulstyp.

5 Denna är vid den föredragna utföringsformen företrädesvis arrangerad i nedre änden av provtagningsanordningen, dvs efter filteranordningens 2 ände för utlopp av luftflöde. Dessutom bör pump- eller sugarordningen 3 inte vara integrerad i provtagningsanordningen, utan bör kunna utnyttjas mer än en gång i fallet med en provtagningsanordning av engångstyp. Vidare bör den vara försedd med en mätanordning för fastställande av önskvärd mängd luft som skall sugas genom. Denna mängd luft styrs av det tillåtna gränsvärdet för ämnet ifråga. Pump- eller sugarordningen 15 3 kan dessutom vara anpassad så att passagen av luftflöde styrs på ett sådant sätt att ett konstant luftflöde uppnås under provtagningstiden.

Såsom visas i fig 1 är vid en föredragna utföringsform av provtagningsanordningen enligt föreliggande uppfinning adsorptionsanordningen 1, filteranordningen 2 och pump- eller sugarordningen 3 arrangerade på så sätt att filteranordningen 2 är anordnad mellan adsorbentanordningen 1 och pump- eller sugarordningen 3. Vidare är adsorptionsanordningen 1 vid denna föredragna utföringsform ett cylindriskt adsorbentrör (denuder) med reagens immobilisering eller belagt på rörets innerväggar. Vid drift passerar luft in genom ett inlopp 6 för luftflöde, genom adsorbentröret 1 och därefter genom filteranordningen 2 innan luftflödet strömmar ut genom ett utlopp 7 för luftflöde i anslutning till filteranordningens 2 nedre ände. Vid den mest föredragna utföringsformen sugs ett luftflöde innehållande isocyanater, aminoisocyanater, isotiocyanater, aminer och/eller karboxylsyror genom provtagningsanordningen, vars adsorbentrör 1 och filteranordning 2 är impregnerade med di-n-butylamin (DBA). Huvuddelen av dessa ämnen i gasfas adsorberas i och reagerar med reagenset i adsorptionsröret 1, medan huvud-

1999-06-03

Huvudfoten Kassan

10

delen av dessa ämnen i partikelfas adsorberas i och reagerar med reagenset i filteranordningen 2.

Vad gäller aminer i luftflödet sker däremot ingen
reaktion med reagenset, utan aminerna bildar jonpar med
5 karboxylsyrorna i beläggningen bestående av blandningen
av reagens och karboxylsyror, varigenom ett salt bildas.

I fig 2 visas en alternativ utföringsform av provtagningsanordningen enligt föreiggande uppfinning. Enda skillnaden gentemot provtagningsanordningen i fig 1 är att adsorptionsanordningen 1 och filteranordningen 2 har inverterats, vilket innebär att vid genomsugning av ett luftflöde adsorberas först huvuddelen av ämnet i partikelfas, varefter huvuddelen av ämnena i gasfas adsorberas.

15 Provtagningsanordningen enligt föreliggande uppfin-
ning inbegriper dessutom en reagensbehållare 4. Reagens-
behållaren 4 innehåller samma reagens som är immobilise-
rat i blandning med karboxylsyra i adsorbentanordningen 1
och filteranordningen 2. I reagensbehållaren 4 saknas
20 dock karboxylsyra, och reagenset kan vara mer eller
mindre löst i ett organiskt lösningsmedel, t ex toluen
eller acetonitril, dock ej i alkohol. Reagensbehållaren 4
är inte kritisk vad beträffar utformningen, men är före-
trädesvis rörformig och anordnad parallellt med adsorp-
25 tionsröret 1. Alternativt kan reagensbehållaren 4 vara
koncentriskt anordnad i förhållande till adsorptionsröret
1 och sålunda omsluta detta. Vidare kan reagensbehållaren
4 alternativt vara ansluten till filteranordningen 2. Vid
den föredragna utföringsformen är emellertid reagensbe-
30 hållaren 4 ansluten till den rörformiga adsorbentanord-
ningen 1. När ett önskat luftflöde passerat genom prov-
tagningsanordningen enligt föreliggande uppfinning,
stängs inloppet 6 för luftflöde och utloppet 7 för luft-
flöde med hjälp av lämpliga konventionella tillslutnings-
35 anordningar. På så sätt åstadkoms ett slutet system, i
vilket emellertid en liten mängd ej adsorberat ämne i
både gasfas och partikelfas vanligtvis finns kvar. För

Ink. t. Patent- och reg.verket

1999-06-03

Huvudfoxen Kassan

11

möjliggörande av en fullständig och exakt analys av ämnet som skall analyseras, t ex isocyanater, släpps reagenset från reagensbehållaren 4 in i detta slutna system och reagerar med ovannämnda ej reagerade ämne. Företrädesvis 5 sker detta i hög grad automatiskt när provtagningsanordningen tillslutits, men kan även ske manuellt med hjälp av ett utanpå provtagningsanordningen anordnat reglage. Överföringen av reagens kan t ex ske automatiskt i det moment då provtagningsanordningen efter provtagningen tas 10 loss från sitt läge, t ex någon form av infästning. Mängden reagens i reagensbehållaren 4 är naturligtvis i över-skott i förhållande till den beräknade mängden av ej rea- 15 gerat ämne i ovannämnda slutna system.

Reagensbehållaren 4 kan vara integrerad i provtagningsanordningen eller vara löstagbart anordnad. En om-kopplingsanordning 5 belägen mellan reagensbehållaren 4 och adsorptionsanordningen 1 eller filteranordningen 2 kan utgöras av vilken konventionell öppnings- och stängningsbar ventil som helst som ombesörjer överföring av 20 reagens till adsorptionsanordningen 1 och filteranordningen 2.

Såsom nämnts ovan kan den del av provtagningsanordningen som inbegriper adsorptionsanordningen 1 och filteranordningen 2 vara tillverkad i ett enda stycke. På så 25 sätt tillhandahålls en lätt hanterlig, spillsäker och svårmanipulerbar provtagningsanordning för exakt mätning av mängden av ett särskilt ämne i ett luftflöde. Provtagningsanordningen kan dessutom med lätthet förvaras i fickan, och kan på ett enkelt och i säkerhetssynpunkt 30 fördelaktigt sätt skickas vidare för slutlig analys, t ex med hjälp av vätskekromatografi och masspektrometri.

I det fall då provtagningsanordningen för provning skall förvaras så lång tid att det i adsorptionsanordningen 1 och filteranordningen 2 immobiliseraade reagen- 35 sets stabilitet äventyras, kan immobiliseringen i stället ske nära in på provtagningen genom att blandningen av reagens och karboxylsyra sätts till anordningarna 1 och

Ink. t. Patent- och reg.verket

1999-06-03

12

Huvudfaxen Kassan
2, dock så pass långt i förväg att fullständig beläggning
och immobilisering hinner äga rum. Denna så kallade
aktivering av provtagningsanordningen kan ingå som ett
valfritt steg vid provtagningsförfarandet, framför allt
5 når instabila reagens utnyttjas, t ex för mätning av
aldehyder. Blandningen kan före aktiveringssteget
förvaras i en särskild behållare ansluten till
provtagningsanordningen, och tillsättningen kan ske via
en omkopplingsanordning, t ex en ventil, som kan styras
10 manuellt eller mer eller mindre automatiskt.

Vid förfarandet för provtagning enligt föreliggande uppfinning placeras eller hålls provtagningsanordningen enligt föreliggande uppfinning, vilken provtagningsanordning framställts enligt det ovan beskrivna förfarandet för immobilisering av reagenset, på det ställe där provtagning av luftflödet skall åga rum för analys av det specifika ämnet ifråga. Pump- eller sugaranordningen 3 ställs in på ett önskat flöde beroende på det tillåtna gränsvärdet för ämnet som skall analyseras.

20 Med hjälp av föreliggande uppfinnning kan sålunda
totalmängden av ämnet i fråga i luftflödet kvantitativt
bestämmas på ett tidigare ej möjligt sätt. Om så är önsk-
vårt, kan mängden av ämnet i gasfasen bestämmas separat,
liksom mängden av ämnet i partikelfasen. Oftast är det
25 emellertid av störst intresse att samtidigt bestämma
totalmängden av ämnet i både gas- och partikelfasen,
vilket uppnås med den föredragna utföringsformen av före-
liggande uppfinnning.

30 Provtagningsanordningen enligt föreliggande uppförning kan även utnyttjas för direkt bestämning av ämnet i fråga, varvid t ex en färgindikator bringas i kontakt med det reagerade ämnet i eller i anslutning till provtagningsanordningen.

1999-06-03

Huvudfaxen Kassan

13

EXEMPEL.

Vid ett försök med n utföringsform av provtagningsanordningen enligt föreliggande uppfinning utnyttjades en adsorptionsanordning (1) baserad på ett denuderrör, medan filteranordningen (2) utgjordes av ett glasfiberfilter av typ A/E (SKC, PA, USA) med en diameter av 13 mm, en tjocklek av 1 mm och en porstorlek av 0,3 µm. Denuderröret och filtret hade i förväg impregnerats med 100 respektive 50 µl reagenslösning, som beretts genom att 0,5 ml ren di-n-butyramin (DBA) och 0,5 ml koncentrerad ättiksyra under omröring satts till 5 ml toluen. Efter tillsättning av denna reagenslösning till denuderröret respektive filtret fick lösningsmedlet avdunsta. Filtret i provtagningsanordningen är placerat i en filterhållare av teflon (Millipore Swinnex 13, Milford, MA, USA).

En reagensbehållare innehållande ren DBA i toluen är ansluten till denuderröret i provtagningsanordningen via en konventionell ventil. Vid ett försök placerades kända mängder isocyanater, dvs 0,3 µg fenylisocyanat, 0,3 µg hexametylendiisocyanat och 0,4 µg toluendiisocyanat, i glasrör framför inloppet till provtagningsanordningen. Luft sögs genom provtagningsanordningen med hjälp av en konventionell membranpump med ett flöde av ca 0,2 liter/min. Efter 2 min värmdes provtagningsanordningen med en varmluftspistol, och efter en total provtagningstid av 4 min avslutades försöket. DBA och toluen i reagensbehållaren släpptes genom ventilen in i denuderröret för reaktion med ej reagerade isocyanater i denuderröret och filtret. Det till denuderröret och filtret satta toluenet löser upp reaktionsprodukten som bildas när isocyanaterna reagerat med DBA, varför denna reaktionsprodukt helt och hållet befinner sig i lösning i provtagningsanordningen, dvs finns varken kvar immobiliseras på denuderrörets innerväggar eller på filtrets yta. När så skett sätts en fastställd mängd intern standard i form av deuteriummärkta isocyanater till

Huvudfaxen Kassan

14

provtagningsanordningen, vars inlopp och utlopp där efter
förluts inför vidare transport för laboratorieanalys.

Inför laboratorieanalysen öppnades provtagningsan-
ordningen, och den där i befintliga DBA-lösningen innehål-
5 lande ovannämnda reaktionsprodukt överfördes till ett
annat provrör. Därefter elimineras toluenet genom in-
dunstning, följd av tillsättning av 0,5 ml acetonitril.
Proverna var där efter färdiga för analys med vätske-
kromatografi (LC) kopplad till masspektrometri (MS).
10 Separationen av de olika isocyanatreaktionsprodukterna
ägde rum med hjälp av LC-teknik och MS-detektion.
Masspektrometern var kopplad i serie efter ett LC-system.
En kolonn av typ Hypersil C₁₈ utnyttjades.
Isocyanaterna detekterades genom att [M+1]⁺-joner för
15 DBA-derivaten övervakades. Ur förhållandena mellan ytorna
för intern standard och prov erhölls kalibreringskurvor,
från vilka mängden isocyanat i provet bestämdes. Detek-
tionsgränserna är ca 0,2 µg per isocyanat och prov.
20 Vid det utförda försöket visade det sig att isocya-
naterna uppsamlades i provtagningsanordningen i ett ut-
byte av 100 ± 10%.

Ink t. Patent- och reg.verket

1999-06-03

15

Huvudfaxen Kassan

PATENTKRAV

1. Provtagningsanordning för analys av ett ämne som
5 är valt från den grupp som består av isocyanater, amino-
isocyanater, isocyanater, aminer och karboxylsyror och
som förekommer i både gas- och i partikelfas i ett luft-
flöde avsett att passera genom provtagningsanordningen,
kännetecknad därav, att den inbegriper
10 a) en adsorptionsanordning (1) för passage av luftflö-
det och försedd med en beläggning av en blandning av ett
reagens i form av primära eller sekundära aminer och en
karboxylsyra för adsorption av och reaktion med ämnet i
luftflödets gasfas,
- 15 b) en filteranordning (2) för passage av luftflödet och
försedd med blandningen av reagens och karboxylsyra för
adsorption av och reaktion med ämnet i luftflödets parti-
kelfas, och
c) en reagensbehållare (4) innehållande reagenset,
20 varvid reagensbehållaren (4) är ansluten till ad-
sorptionsanordningen (1) och/eller filteranordningen (2)
via en omkopplingsanordning (5) för överföring av reagens
till dessa och reaktion därmed ej reagerat ämne.
- 25 2. Provtagningsanordning enligt kravet 1, kän-
nedecknad därav, att adsorptionsanordningen (1)
är rörformig i luftflödesriktningen, varvid förhållandet
mellan längd och innerdiameter är mer än 5, företrädesvis
ca 10.
- 30 3. Provtagningsanordning enligt kravet 2, kän-
nedecknad därav, att adsorptionsanordningens (1)
innerväggar är belagda med blandningen av reagens och
karboxylsyra.
- 35 4. Provtagningsanordning enligt något av de före-
gående kraven, kännetecknad därav, att
blandningen innehåller en eller flera olika karboxyl-
syror, företrädesvis myrsyra, ättiksyra eller propion-
syra, eller en kombination därav.

1999-06-03

Huvudfax n Kassan

16

5. Provtagningsanordning enligt något av föregående krav, kännetecknade därav, att reagenset är di-n-butylamin (DBA).
6. Provtagningsanordning enligt kravet 1, kännetecknade därav, att de primära eller sekundära aminerna är flyktiga i obunden form och har en molekylvikt vardera av mindre än 300.
7. Provtagningsanordning enligt kravet 1, kännetecknade därav, att adsorptionsanordningen (1) har en övre ände med ett inlopp (6) för luftflöde och en nedre ände som är ansluten till en övre ände hos filteranordningen (2) och varvid filteranordningen (2) har en nedre ände med ett utlopp (7) för luftflöde.
8. Provtagningsanordning enligt kravet 7, kännetecknade därav, att provtagningsanordningen är inverterad på så sätt att inloppet (6) för luftflöde är anordnat i filteranordningens (2) nedre ände och att utloppet (7) för luftflödet är anordnat i adsorptionsanordningens (1) övre ände.
9. Provtagningsanordning enligt kravet 1, kännetecknade därav, att den är försedd med en pump- eller sugarordning (3) för åstadkommande av passage av luftflödet genom adsorptionsanordningen (1) och filteranordningen (2), och att den är ansluten till antingen adsorptionsanordningen (1) eller till filteranordningen (2).
10. Provtagningsanordning enligt kravet 9, kännetecknade därav, att pump- eller sugarordningen (3) är ansluten till nedre änden av filteranordningen (2).
11. Provtagningsanordning enligt kravet 10, kännetecknade därav, att pump- eller sugarordningen (3) är ett vakuumrör eller en deplacementspump, företrädesvis en slangpump, membranpump, sprutpump eller pump av kugghjulstyp.
12. Provtagningsanordning enligt kravet 1, kännetecknade därav, att adsorptionsanordningen (1)

1999-06-03

Huvudfaxen Kassan

utgörs av en kropp packad med partiklar belagda med blandningen av reagens och karboxylsyra.

13. Provtagningsanordning enligt kravet 1, kännetecknad därav, att filteranordningen (2) är
5 utformad som en väsentligen platt cylinder med en diameter som är större än eller lika med den för adsorptionsanordningen (1), att den inbegriper partiklar belagda med reagenset i blandning med karboxylsyra, och att
10 den har en medelpordiameter av 0,1-20 µm, företrädesvis 0,2-2 µm, och helst 0,4 µm.

14. Provtagningsanordning enligt kravet 1, kännetecknade därav, att reagensbehållaren (4) via omkopplingsanordningen (5) är ansluten till adsorptionsanordningen (1) eller filteranordningen (2) för automatisk överföring av reagens där till efter avslutad provtagning och tillslutning av inloppet (6) respektive utloppet (7) för luftflöde för reaktion med i provtagningsanordningen kvarvarande, ej reagerat ämne.

15. Provtagningsanordning enligt kravet 2, kännetecknande därav, att reagensbehållaren (3) är anordnad såsom ett koncentriskt rör kring adsorptionsanordningen (2).

16. Provtagningsanordning enligt kravet 1, kännetecknade därav, att adsorptionsanordningen 1 och filteranordningen 2 är inneslutna i ett enhetligt hölje med tillslutningsbart inlopp (6) respektive utlopp (7) för luftflödet.

30 17. Kit inbegripande flera provtagningsanordningar enligt något av de föregående kraven för provtagning med avseende på flera av de olika ämnena samtidigt eller vid olika tidpunkter, varvid reagenset i respektive provtagningsanordning är valt med avseende på det ämne det skall reagera med i luftflödet.

18. Förfarande för immobilisering av flyktiga primära och sekundära aminer, företrädesvis di-n-butylamin, på en yta, kännetecknat därav, att den flyktiga primära eller sekundära aminen blandas med en karboxyl-

Ink. t. Patent- och ren.verket

1994-04-03

Huvudfaxen Kassat

18

syra, företrädesvis myrsyra, ättiksyra eller propionsyra, och att ytan därefter beläggs med den bildade blandningen.

19. Förfarande enligt krav 18, k a n n e t e c k -
5 n a t därav, att en eller flera olika primära och/eller sekundära aminer, företrädesvis di-n-butylamin, immobiliseras i en adsorptionsanordning (1) och/eller en filteranordning (2) i en provtagningsanordning eller kit enligt något av kraven 1-17.

10 20. Förfarande för provtagning med avseende på ett ämne, som är valt från den grupp som består av isocyanater, aminoisocyanater, isocyanater, aminer och karboxylsyror och som förekommer i både gas- och partikelfas i ett luftflöde, med hjälp av en provtagnings-
15 anordning enligt något av kraven 1-17, k a n n e -
t e c k n a t därav, att det inbegriper stegen att

bringa luftflödet att passera genom adsorptions-
anordningen (1) och filteranordningen (2) med hjälp av
pump- eller sugaranordningen (3) för adsorption och reak-
20 tion där i ämnet i både gasfas och partikelfas,
att tillsluta provtagningsanordningens inlopp (6)
och utlopp (7) efter passage av en bestämd volym luft,
varvid omkopplingsanordningen (5) till reagensbehållaren
(4) med automatik omgesörjer för överföring av reagenset
25 där i till adsorptionsanordningen (1) och filteranord-
ningen (2) för reaktion där i med kvarvarande, ej reagerat
ämne, och att

slutligen underkasta provtagningsanordningen kvali-
tativ och/eller kvantitativ analys,

30 varvid eventuellt ett vid förfarandet inledande
aktiveringssteg utförs, vid vilket blandningen av reagen-
set och karboxylsyran sätts till adsorptionsanordningen
(1) och filteranordningen (2) nära in på provtagningens
början.

35 21. Förfarande enligt kravet 15, k a n n e -
t e c k n a t därav, att isocyanater, aminoisocyanater,
isocyanater, aminer och karboxylsyror adsorberas av

1999-06-03

Huvudboxen Kasson

19

och reagerar med di-n-butyramin i provtagningsanordningen.

22. Förfarande enligt kravet 16, k n e -
t e c k n a t därav, att ett luftflöde av 0,001-1 l/min,
5 företrädesvis 10-100 ml/min, bringas att passera genom
provtagningsanordningen.

1999-06-03

Huvudfaxen Kassan

20

SAMMANDRAG

En provtagningsanordning för analys av ett ämne som
är valt från den grupp som består av isocyanater, amino-
5 isocyanater, isotiocyanater, aminer och karboxylsyror och
som förekommer i både gas- och i partikelfas i ett luft-
flöde avsett att passera genom provtagningsanordningen
beskrivs, varvid den inbegriper
a) en adsorptionsanordning (1) för passage av luftflö-
10 det och försedd med en beläggning av en blandning av ett
reagens i form av primära eller sekundära aminer och en
karboxylsyra för adsorption av och reaktion med ämnet i
luftflödets gasfas,
b) en filteranordning (2) för passage av luftflödet och
15 försett med blandningen av reagens och karboxylsyra för
adsorption av och reaktion med ämnet i luftflödets parti-
kelfas, och
c) en reagensbehållare (4) innehållande reagenset,
varvid reagensbehållaren (4) är ansluten till ad-
20 sorptionsanordningen (1) och/eller filteranordningen (2)
via en omkopplingsanordning (5) för överföring av reagens
till dessa och reaktion däri med ej reagerat ämne.

Ink. t. Patent- och reg.verket

1999-06-03

Huvudfoxen Kassan

FIG1

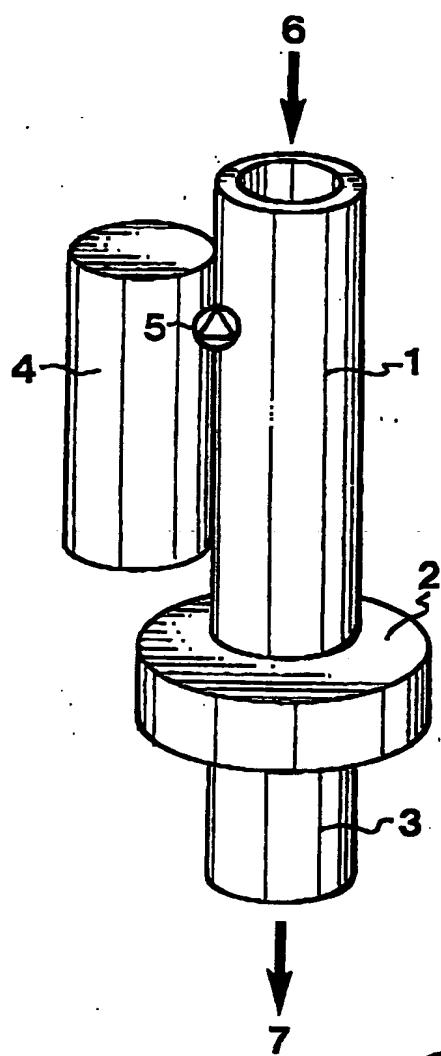


FIG2

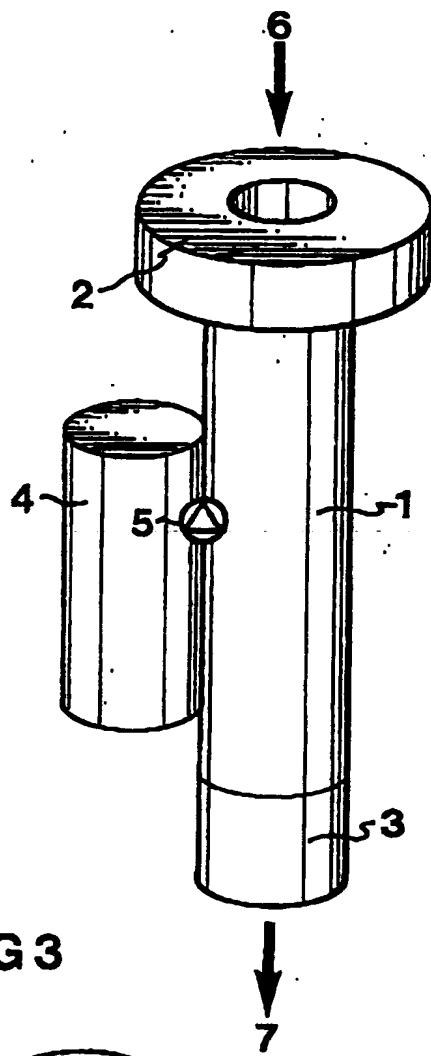


FIG3

